

JAPANESE PATENT ABSTRACT (translation)

Publication number: 38-8117

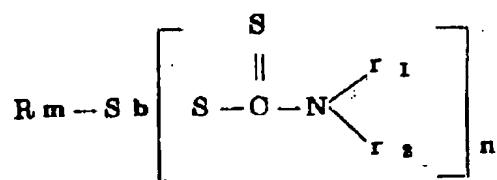
Date of publication of application: 05.06.1963

(21) Application number: 34-23555 (71) Applicant: IHARA AGRICHEMICAL

(22) Date of filing: 23.07.1959 (72) Inventor: MASAO NAGASAWA

PRODUCTION OF DITHIOCARBAMYL STILBINE-BASED COMPOUND

A new dithiocarbamyl stilbene derivative is represented by the general formula:



wherein r1 and r2 are H or an alkyl group (except for the case in which both r1 and r2 are H); R is alkyl, alkyl substituted dithiocarbamyl, allyl or allyloxy wherein position 4 of the allyl may be substituted by chlorine, nitro or R is cyclic ethylene disulfide; and is produced by reacting a halogenated stilbene derivative, represented by the general formula [Rm-Sb-Xn wherein X is halogen; R is alkyl, alkyl substituted dithiocarbamyl, allyl or allyloxy wherein position 4 of allyl may be substituted by chlorine, nitro or R is cyclic ethylene disulfide; (m) and (n) are 1W2 and (m+n) is 3] with a dithiocarbamic acid metal salt.

16 B 93
(16 C 93)
(30 F 371)
(30 F 91)
(30 F 922)
(16 E 3)

公告 昭38.6.5 出願 昭34.7.23
発明者 長沢正雄
同前田泰三
出願人 イハラ農業株式会社

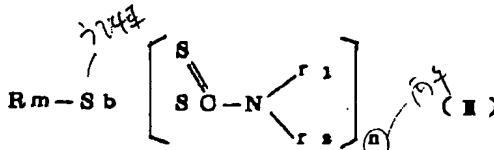
特願 昭34-23555
清水市入江2565
清水市渋川100
同所

(全3頁)

ジチオカルバミルスチビン系化合物の製造法

発明の詳細なる説明

本発明は一般式(I) $R_m-Sb-b-X_n$ (式中Xはハロゲン、Rはアルキル、アルキル置換ジチオカルバミル、アリル、アリルオキシの基である。但し、アリル核の4位にクロール、ニトロ基の置換基を有してもよい。又エチレンジスルフアイト基と置換構造を取つてもよい。m、nは1, 2の整数であり $m+n=3$ である)で表わされるハロゲン化スチビン誘導体とジチオカルバミン酸金属塩とを反応させて一般式(II)



(式中 r_1, r_2 は水素又はアルキル基、但し r_1, r_2 がともに水素である場合を除く。Rは前述の(I)に同一、mは1, 2なる整数で $m+n=3$ である)で表わされるジチオカルバミルスチビン系誘導体の製造法に関するものである。

標記化合物は殺虫、殺菌作用その他興味ある生物効果を示すものである。

本発明に用いられる一般式(I)のハロゲン化スチビン誘導体を例示すると

1 メチルジクロルスチビン CH_3SbCl_3

b.p. 115~120°C/60mm

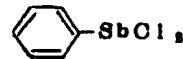
2 ジメチルクロルスチビン $(CH_3)_2SbCl$

b.p. 155~160°C/750mm

3 ジエチルヨードスチビン $(C_2H_5)_2SbI$

m.p. 81°C

4 フエニールジクロルスチビン

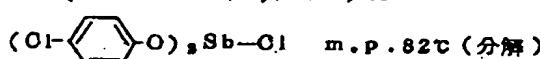


m.p. 62°C

5 4-ニトロエニルジクロルスチビン $NO_2-C_2H_4-SbCl_3$

m.p. 73°C

6 ピス-(4-クロルフェノキシ)クロルスチビン



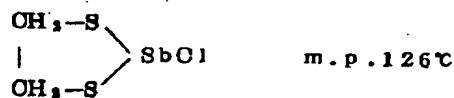
7 4-クロルフェノキシジクロルスチビン



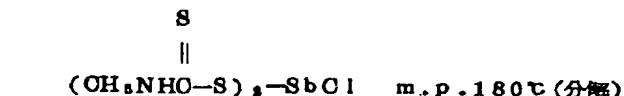
8 ピス-(4-ニトロフェノキシ)クロルスチビン



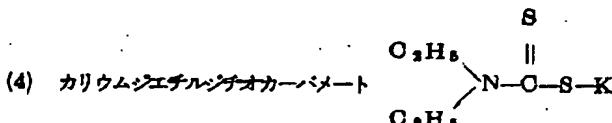
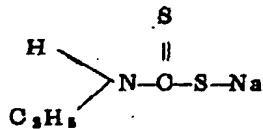
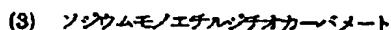
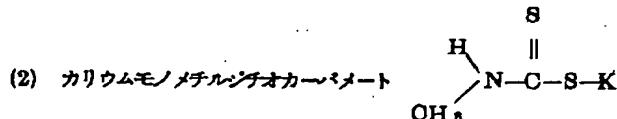
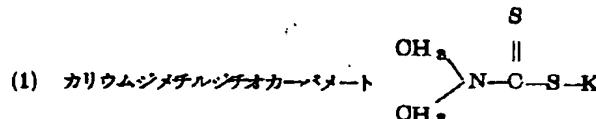
9 クロルスチビンエチレンジスルフアイト



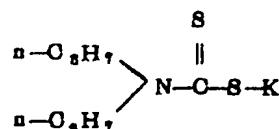
10 ピス(メチルジチオカルバミル)クロルスチビン



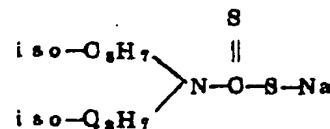
又、ジチオカルバミン酸金属塩として既知の化合物を例示すれば



(5) カリウム-ショーブロビルジオカーマート



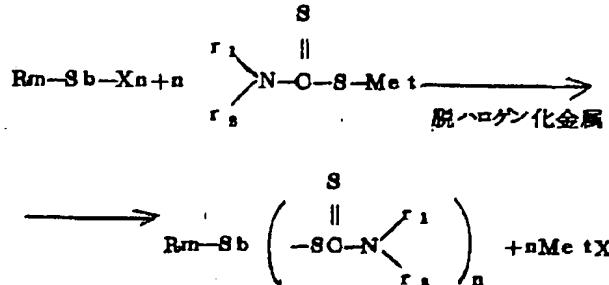
(8) ソシウム-2-イソ-プロピルジオカーバメート



上記の原料を用いてジチオカルバミルスチビン系化合物を合成するには溶媒としてベンゼン、エーテル、アルコール、クロロホルムを用い、反応温度0～100℃の間で反応させる。

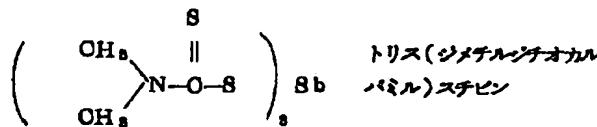
反応の難易は溶剤の種類、反応温度、方法等によって影響されるものであり適当なる組合せが必要であることはいうまでもない。

一般的には下記の反応式により合成されるものである。



次に本発明中の化合物の実際の合成例若干を示すが、これは何れも本発明の説明に資するため挙げられたものであり、その内容を制限限定するものではない。

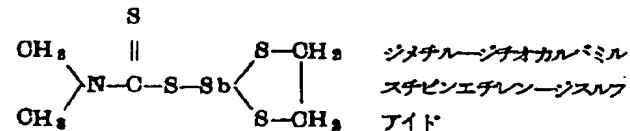
实施例 1



ビス(ジメチルジチオカルバミル)クロルスチビン 1.6.3 g をアセトン 50CC に懸濁させた液にソジウムジメチルジチオカーバイト 8.4 g をアセトン 50CC に懸濁した液を攪拌しながら滴下していく。滴下後 10 時間還流しながら攪拌する。

析出物を撿取し、よく水洗して食塩を除き乾燥して標記化合物 17.2 g を得る。本品は淡黄色プリズム状の結晶で、融点 224~6°C で分解し二硫化炭素に可溶で、水には不容である。

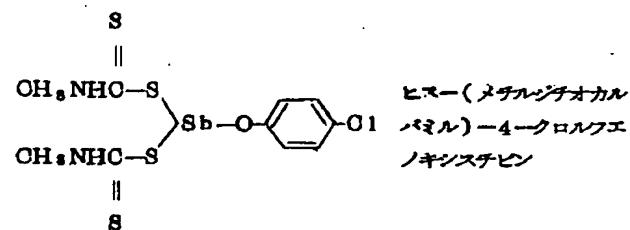
实施例 2



クロルスチビンエチレンジスルフトイド 8.3 g をベンゼン 200 CC に加え、加温溶解せしめ攪拌しながらソジウムジメチルジチオカルバメート 4.8 g のベンゼン 50 CC の懸濁液を滴下する。

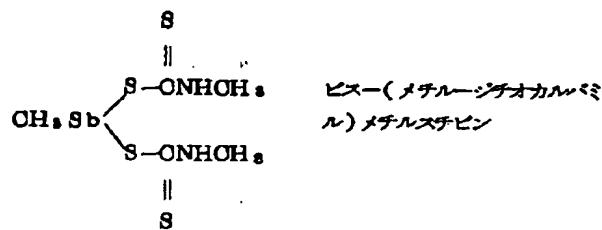
滴下後ベンゼンを還流しながら攪拌を6時間行う。熱時生成した食塩を濾別し、ベンゼン濃縮、析出する結晶を取りベンゼンより再結して標記化合物 9.2 g を得る。本品は淡黄色プリズム状の結晶で融点 151~154℃ (分解) を示し、ベンゼン、クロロホルムに難溶又は可溶、他の溶媒及び水には難溶である。

实施例 3



4-クロルフェノキシジクロルスチビン1.6gをベンゼン100CCに懸濁せる液にソジウムメチルジチオカーバメート1.2.9gをベンゼンに懸濁せる液を滴下する。滴下後10時間還流しながら攪拌する。析出物を濾取し水洗乾燥して目的物1.8.4gを得る。本品は濃橙色の無定形粉末で融点205℃で分解する。アセトン、エタノールに極めて難溶、ベンゼン、水には不溶である。

实施例 4

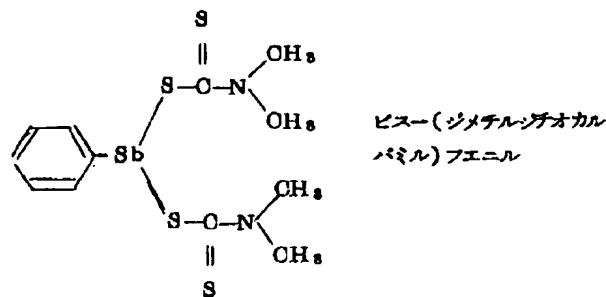


メチルズクロロスチビン 10.4 g をアセトン 100cc に溶解し氷冷する。ソジウムメチルジチオカルバメート 12.7 g をアセトン 100cc に懸濁せる溶液を 0℃ 以下で滴下を行い、滴下後 10 時間攪拌を続ける。析出せる

結晶を濾取水洗後乾燥して目的物 1.2.3 g を得る。

融点 82~3℃ 微黄色結晶である。

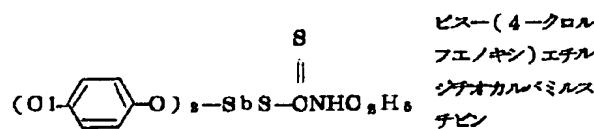
実施例 5



フェニルジクロルスチビン 1.3.9 g をアセトンに加温溶解攪拌しながらソジウムジメチルジオカーバメート 1.4.3 g のアセトン懸濁液を滴下していく、滴下後還流させながら 6 時間攪拌を続ける。

反応終了後析出せる結晶を濾取、水洗乾燥して目的物 1.9.8 g を得る。融点 160~162℃ 橙色の結晶である。

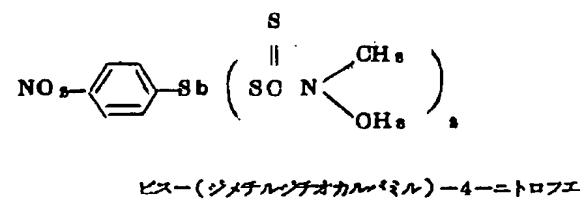
実施例 6



ビス(4-クロルフェノキシ)クロルスチビン 2.1.1 g をベンゼン 100cc に懸濁せる液にソジウムエチルジオカルバメート 7.2 g をベンゼンに懸濁せる液を滴下する。滴下後 10 時間還流しながら攪拌をする。析出物を濾取し水洗乾燥して目的物 2.0 g を得る。

融点 183~4℃ 淡黄色の結晶で一般有機溶剤に難溶又は不溶である。

実施例 7

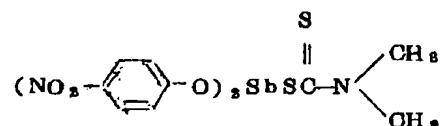


4-ニトロフェニルジクロルスチビン 3.1.4 g をクロ

ロホルム 300cc に溶解した溶液にソジウムジメチルジオカーバメート 2.8.6 g を徐々に加えて反応させる。加入後加熱還流させながら 3 時間攪拌を続ける。反応終了後副生したソジウムクロライドを濾別し、濾液を濃縮して目的物 4.1 g を得る。

アセトンから再結すると融点 183~185℃ 橙色の結晶を得る。

実施例 8



ビス(4-ニトロフェノキシ)ジメチルジオカルバミルスチビン

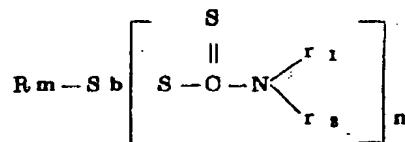
ビス(4-ニトロフェノキシ)クロルスチビン 2.1.6 g をエチルエーテル 300cc に溶解した溶液にソジウムジメチルジオカルバメート 7.2 g を加入して加熱攪拌を 4 時間続ける。反応終了後、副生したソジウムクロライドを濾別し、濾液を濃縮して析出する結晶を水洗後乾燥すると目的物 1.8 g を得る。

融点 294~6℃、白色光沢ある結晶で一般有機溶剤に可溶である。

特許請求の範囲

一般式 $Rm-Sb-Xn$ (式中 X はハロゲン、R はアルキル、アルキル置換ジオカルバミル、アリル、アリルオキシの基である。但し、アリル核の 4 位にクロール、ニトロ基の置換基を有してもかまわない。又、エチレンジスルファイト基と環状構造を取つてもよい。m, n は 1, 2 の整数であり、 $m+n=3$ である) で表わされるハロゲン化スチビン誘導体とジオカルバミン酸金属塩とを反応させて

一般式



(式中、 r_1 、 r_2 は水素又はアルキル基、但し r_1 、 r_2 がともに水素であることを除く。R は前述の意味を有する。m, n は 1, 2 なる整数で $m+n=3$ である) で表わされる新規ジオカルバミルスチビン誘導体の製造法。